

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082346

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/79

C01F 17/00

G01T 1/202

G21K 4/00

(21)Application number : 2001-278702

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.2001

(72)Inventor : SUSAKENZO
YAGI YASUHIRO

(54) PHOSPHOR COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor composition which has high luminous intensity, can realize a low cost and can be used for a scintillator material and a phosphor material.

SOLUTION: The phosphor composition is represented by the general formula: $(A_2O_3)_x(B_2O_3)_y(SiO_2)_z$ (wherein $0.05 < x < 0.8$; $0.01 < y < 0.5$; $0.1 < z < 0.94$; $x+y+z=1$; A is an element selected from Gd, Y, Lu and La; and B is an element selected from rare earth elements other than A) and contains 5 wt.% or more crystalline material capable of emitting light in the ultraviolet, visible or infrared region when stimulated by light, electron beams or radiations.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-82346
(P2003-82346A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/79	C P R	C 0 9 K 11/79	C P R 2 G 0 8 3
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B 2 G 0 8 8
G 0 1 T 1/202		G 0 1 T 1/202	4 G 0 7 6
G 2 1 K 4/00		G 2 1 K 4/00	B 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-278702(P2001-278702)

(22) 出願日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 須佐 憲三

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 八木 康洋

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体組成物

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が高くかつ低コスト化可能なシンチレータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 $(A_2O_3)_x (B_2O_3)_y (SiO_2)_z$ 、ただし $0.05 < x < 0.8$ 、 $0.01 < y < 0.5$ 、 $0.1 < z < 0.94$ 、 $x + y + z = 1$ 、AはGd、Y、Lu、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の希土類元素から選ばれてなる元素で表される組成物であって、光刺激、電子線刺激、および放射線刺激により紫外、可視もしくは赤外領域で発光する結晶質を5重量%以上含む蛍光体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $(A_2O_3)_x (B_2O_3)_y (SiO_2)_z$ 、ただし $0.05 < x < 0.8$ 、 $0.01 < y < 0.5$ 、 $0.1 < z < 0.94$ 、 $x+y+z=1$ 、AはGd、Y、Lu、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の希土類元素から選ばれてなる元素で表される組成物であって、光刺激、電子線刺激、および放射線刺激により紫外、可視もしくは赤外領域で発光する結晶質を5重量%以上含むことを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項2】 上記一般式で $0.09 < x < 0.55$ 、 $0.01 < y < 0.3$ 、 $0.6 < z < 0.9$ を満足する請求項1に記載の蛍光体組成物。

【請求項3】 上記一般式で $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.3$ 、 $0.57 < z < 0.77$ を満足する請求項1に記載の蛍光体組成物。

【請求項4】 上記一般式で $z=0.67$ を満足する請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の蛍光体組成物。

【請求項5】 上記結晶質の結晶構造が $Eu_2Si_2O_7$ と同タイプである請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の蛍光体組成物。

【請求項6】 上記蛍光体組成物が平均粒径で $5\mu m$ 以下の微粒子からなることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の蛍光体組成物。

【請求項7】 上記蛍光体組成物が単結晶からなることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の蛍光体組成物。

【請求項8】 上記一般式でAがGdであり、BがCeである請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の蛍光体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガンマ線、X線、中性子線などの放射線検出器に用いられるシンチレータ、プラズマディスプレイ用の蛍光体、ブラウン管用蛍光体などに適用できる蛍光体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種放射線検出器に用いられるシンチレータは単結晶材料が多く用いられている。特にガンマ線検出器には重い元素から構成される高密度の大型単結晶が必要とされている。また発光強度が高く、発光波長も光検出器の高感度領域にマッチさせることも要求される。このため、現在もっとも優れた材料としてセリウムドープガドリニウムオルソシリケート（通称GSO）が用いられている。しかしながら、GSO単結晶は結晶異方性が強く単結晶化には高度な技術が要求され材料価格が高価となっている。一方、他の用途における蛍光体は多岐に渡るが各種デバイスの消費電力低減の観点から発光効率のよい蛍光体が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、発光強度が高くかつ低コスト化可能なシンチレータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、[1] 一般式 $(A_2O_3)_x (B_2O_3)_y (SiO_2)_z$ 、ただし $0.05 < x < 0.8$ 、 $0.01 < y < 0.5$ 、 $0.1 < z < 0.94$ 、 $x+y+z=1$ 、AはGd、Y、Lu、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の希土類元素から選ばれてなる元素で表される組成物であって、光刺激、電子線刺激、および放射線刺激により紫外、可視もしくは赤外領域で発光する結晶質を5重量%以上含むことを特徴とする蛍光体組成物である。組成物として上記の蛍光体組成物により効率良く発光させることができる。また、本発明は、[2] 上記一般式で $0.09 < x < 0.55$ 、 $0.01 < y < 0.3$ 、 $0.6 < z < 0.9$ を満足する上記[1]に記載の蛍光体組成物であり、[3] 上記一般式で $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.3$ 、 $0.57 < z < 0.77$ を満足する上記[1]に記載の蛍光体組成物である。効率よく発光させるためには上記の $0.09 < x < 0.55$ 、 $0.01 < y < 0.3$ 、 $0.6 < z < 0.9$ を満足する組成を選ぶことが好ましい。さらに好ましくは $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.3$ 、 $0.57 < z < 0.77$ を満足する組成を選択すべきである。また、本発明は、[4] 上記一般式で $z=0.67$ を満足する上記[1]ないし上記[3]のいずれかに記載の蛍光体組成物である。効率よく発光させるためには $z=0.67$ であることが好ましい。[5] 上記結晶質の結晶構造が $Eu_2Si_2O_7$ と同タイプである上記[1]ないし上記[4]のいずれかに記載の蛍光体組成物である。特に上記結晶質の結晶構造が $Eu_2Si_2O_7$ と同タイプである場合、発光強度が強くなる。さらに、 $Eu_2Si_2O_7$ と同タイプである場合、発光強度がGSOより強くなるため、単結晶としても特性の大幅な改善が可能となる。また、本発明は、[6] 上記蛍光体組成物が平均粒径で $5\mu m$ 以下の微粒子からなることを特徴とする上記[1]ないし上記[5]のいずれかに記載の蛍光体組成物である。上記の組成物は製造方法によって形態が異なるが、利用の観点から粒子状であることが好ましく、特に平均粒径で $5\mu m$ 以下の微粒子であることが好ましく、 $0.2\mu m$ 以下の微粒子であることがさらに好ましい。通常、微粒子は分散液に容易に分散し、目的の用途に応じて基材上に塗布される。また、樹脂やガラスなどのマトリックス中に分散することで薄膜状あるいはバルク状シンチレータや蛍光体を実現する。特に、 $0.2\mu m$ 以下の微粒子の場合は光散乱による損失が低減され利用価値が高くなる。さらに、本発明は、[8] 上記一般式でAがGdであ

り、BがCeである上記[1]ないし上記[7]のいずれかに記載の蛍光体組成物である。これにより、発光強度が向上する。蛍光体の母材を構成する希土類元素Aはシンチレータ用途にはGd、Lu、Laなどが好ましく、電子線刺激や紫外線刺激の蛍光体用途にはYも効率よく適用できる。また、付活材として働くB元素は可視領域あるいは赤外領域に発光波長を有するPr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなどが適用できる。

【0005】

【実施例】（実施例1）本発明の組成物の構成元素としてA=Gd、B=Ceを選び、単結晶GSOに近い組成 $x=0.45$ 、 $y=0.05$ 、 $z=0.5$ を目標に以下の方法で合成した。Gd、Ce、およびSi成分の原料として、それぞれガドリニウムアセテート、硫酸セリウム、テトラエトキシシランを用意した。テトラエトキシシランを塩酸触媒下で予め加水分解して得られるシリカゾル液に上記Gd、及びCe原料水溶液を所定の組成になるように混合し、蛍光体組成物前駆体を調製した。ついで界面活性剤を含む25重量%アンモニア水に攪拌しながら上記前駆体を滴下した。得られた沈殿物を遠心分離して室温（25℃）で乾燥し、粉末試料を得た。ついで同試料を空气中600℃、1100℃及び1500℃で熱処理し各温度で本発明の蛍光体組成物の粉末試料を得た。1500℃処理品を組成分析した結果、 $x=0.26$ 、 $y=0.05$ 、 $z=0.69$ と目標の単結晶GSO組成に比べてGd成分が少なかった。これは、遠心分離工程で液相中にGd成分が多く残留したためと思われる。作製した試料に紫外線ランプを照射したところ何れも青色の発光が観察された。特に1500℃焼成品で強い発光が認められた。次に各粉末試料のX線回折による結晶構造、分光蛍光光度計による発光強度（相対値）および発光波長、光散乱法による平均粒子径を評価した。その結果を纏めて表1に示した。

【0006】

【表1】

処理温度	X線回折	発光強度*1	発光波長	平均粒子径
室温	非晶質	<1	400-440nm	0.1 μ m
600℃	非晶質	<1	400-440nm	0.1 μ m
1100℃	結晶(B)*2	20	400-440nm	0.2 μ m
1500℃	結晶(B)*2	120	400nm	2.0 μ m
比較試料	結晶(A)*3	100	440nm	数 μ m

*1GSOを100とした時の相対値

*2GSOとは異なる結晶構造

*3単結晶GSOを乳鉢にて粉砕

【0007】X線回折の結果、室温（25℃）乾燥粉末、600℃焼成品は何れも非晶質のパターンを示したが、1100℃及び1500℃焼成品は結晶相の存在を示す多数のピークから成る回折パターンを示した。しかしながら、同回折パターン（B相）は図1に示すように単結晶GSOを粉砕して得られる回折パターン（A相）と全く異なるものであり、Eu₂Si₂O₇の回折パターン（JCPDSカードNo. 23-0247）に近い

ものであった。一方、発光強度の評価の結果、1100℃で処理した粉末試料ではGSOの約20%の強度を示した。さらに、1500℃処理品ではGSOと同等以上の発光強度を示した。ただし、発光波長はGSOに比べて短波長にシフトした。また、紫外線刺激で発光が確認された1100℃及び1500℃焼成品は何れもX線照射時にGSOと同程度の青色発光色が肉眼で確認できた。このことは本発明の組成物の放射線刺激により発光機構が光刺激のそれと類似していることを意味してお

10

り、電子線刺激によっても同様な発光が期待できる。

【0008】（実施例2）実施例1と同じ構成元素を用い、組成の異なる試料を同様な方法で作製し、1500℃まで空气中で昇温し本発明の蛍光体組成物の粉末試料を得た。水銀ランプの照射の結果何れも青色の発光特性を示した。X線回折による相同定および蛍光分光特性を調べた結果を表2に示した。X線回折の結果から得られた結晶相はA、B、C、D、Eの5種類が同定された。これらのうちAはGSOと同じ相、Bは実施例1でも見られたEu₂Si₂O₇タイプ、CはNd₂Si₂O₇に近いパターン（JCPDSカードNo. 38-1456）の結晶相、DはCeO₂と同じ構造の結晶相、Eは立方晶Gd₂O₃と同じ構造の結晶相である。

【0009】

【表2】

組成x	組成y	X線回折	発光強度	発光波長	平均粒径
0.1	0.1	結晶(C)	40	389nm	2 μ m
0.1	0.2	結晶(B)	100	400nm	2 μ m
0.1	0.5	結晶(B+D)	60	403nm	1 μ m
0.1	0.8	結晶(D)	1	400nm	1 μ m
0.2	0.5	結晶(B+D)	60	403nm	1 μ m
0.3	0.1	結晶(B)	400	398nm	1.5 μ m
0.3	0.03	結晶(B)	200	398nm	2 μ m
0.4	0.5	結晶(A+D)	30	435nm	1 μ m
0.6	0.1	結晶(A+E)	100	435nm	1 μ m
0.8	0.1	結晶(A+E)	60	435nm	1 μ m

30

【0010】Bの結晶相が発現している場合に強い発光が観察された。また、GSOと同じ構造のA相が発現した場合も比較的強い発光が見られた。また、D相やE相は強い発光には寄与していないと思われる。即ち、X線の回折強度および発光強度などから判断して、蛍光体組成物として発光に寄与する結晶相であるA、B、Cの何れかを少なくとも5重量%以上含有することが必要である。

40

【0011】（実施例3）実施例1において、CeをTbに置き換えて同様なサンプルを作製した。各試料に水銀ランプを照射したところ1500℃焼成品で緑色の強い発光が確認された。次にX線回折の結果、1500℃焼成品では実施例1と同様な結晶相を示すパターンが得られた。

【0012】（実施例4）実施例1において、CeをEuに置き換えて同様なサンプルを作製した。各試料に水銀ランプを照射したところ1500℃焼成品で赤色の強い発光が確認された。次にX線回折の結果、1500℃

5

焼成品では実施例1と同様な結晶相を示すパターンが得られた。

【0013】(実施例5) Gd_2O_3 、 CeO_2 、 SiO_2 の粉末原料を用いて $x=0.24$ 、 $y=0.1$ の組成に混合し、直径50mmのイリジウムるつぼに充填し、窒素ガスを雰囲気ガス中でイリジウムワイヤをシードに用いてチョクラルスキー法で単結晶育成を試みた。その結果、約1960℃の温度で均一に熔融した融液から結晶化を進めた結果、直径25mmの透明な単結晶が得られた。X線回折法で評価したところ実施例1で

6

見られたB相と一致した。さらに、単結晶を10mm×10mm×20mmに切断研磨して蛍光分光法で評価した結果、GSO単結晶の約2倍の光出力が得られた。

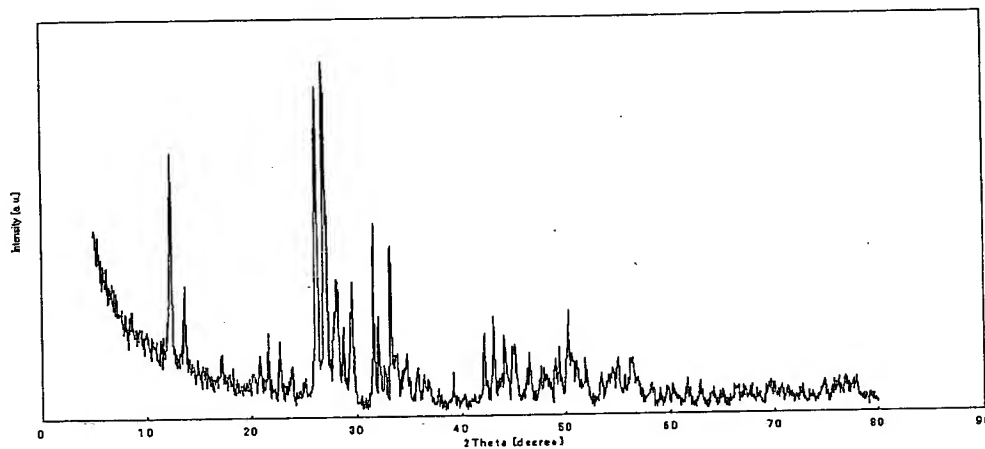
【0014】

【発明の効果】本発明により、発光強度が高くかつ低コストなシンチレータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた蛍光体組成物を1500℃で熱処理した試料の粉末X線回折パターン。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G083 AA02 CC02 DD02 DD11 EE03
EE10
2G088 FF02 FF04 FF09 GG10 JJ37
LL15
4G076 AA02 AA18 AB08 AB12 AB13
BA14 BA42 BA43 BC02 BD02
CA34 DA11
4H001 CA02 CA04 CA06 CA08 XA08
XA14 XA39 XA57 XA64 XA71
YA00